

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-212949

(P 2003-212949 A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003. 7. 30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	H 4F074
C 0 8 J 9/14	C F F	C 0 8 J 9/14	C F F 4J002
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	4J034
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	
//(C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9	OL	(全 8 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-190825 (P2002-190825)

(22) 出願日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)

(31) 優先権主張番号 特願2001-287593 (P2001-287593)

(32) 優先日 平成13年9月20日 (2001. 9. 20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-353756 (P2001-353756)

(32) 優先日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 日比野 泰雄

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子 株式会社化学研究所内

(72) 発明者 部坂 利男

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子 株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス、該フォームの製造方法および該フォーム

## (57) 【要約】

【課題】 蒸気圧が比較的高い H F C - 2 4 5 f a を発泡剤として使用する硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造において、実用的規模での取り扱いに適したプレミックス組成物を提供する。

【解決手段】 H F C - 2 4 5 f a とポリオールを混合する際、常温において液体で分子中に酸素、イオウ、窒素および／またはリン原子を有する鎖状飽和炭化水素類または環状飽和炭化水素類の少なくとも 1 種類から選ばれた化合物を蒸気圧低減剤として用いることを特徴とする H F C - 2 4 5 f a を含有する硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム調製用のプレミックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 種以上のポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合した硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスにおいて、発泡剤として 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を蒸気圧低減剤として添加した 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項 2】 蒸気圧低減剤として用いる化合物の沸点が 20℃ 以上であり、なおかつ 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと完全に混合しうる化合物から選ばれる請求項 1 記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項 3】 蒸気圧低減剤として用いる化合物の分子中に酸素、イオウ、窒素原子および／またはリン原子を少なくとも 1 種類有する化合物から選ばれる請求項 1 または請求項 2 に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項 4】 蒸気圧低減剤として用いる化合物が、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキッド類、スルホラン類、リン酸エステル類から少なくとも 1 種類選ばれる請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項 5】 その他の添加剤に含まれる難燃剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性が高いリン酸エステル類である請求項 1 に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項 6】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと相溶性が高いリン酸エステル類がトリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェートよりなる群より選ばれる請求項 5 に記載の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のプレミックスと 1 種以上のイソシアネートを反応させることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のプレミックスを用いることにより得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム。

【請求項 9】 請求項 7 に記載の方法を用いることにより得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォーム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックス、硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法及び得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 硬質ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォームは、発泡剤の存在下、イソシアネートとポリオール組成物を反応させることにより調製できることは公知であり、工業的には、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他の添加物を混合したプレミックスとイソシアネートを反応させることにより製造するのが一般的である。

【0003】 ここで用いられる発泡剤に関し、現在の硬質ウレタンフォーム用発泡剤等に用いられている 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(以下 HCFC-141b) は少ないながらもオゾン層破壊能を有するため過渡的物質として使用され、2003 年末以降全廃されることが決定されている。そこで、分子中に塩素原子を有さず、オゾン層破壊能がない 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(以下、HFC-245fa) が HCFC-141b の代替物質の一つとして注目されている。

【0004】 HCFC-141b は沸点が高く(32℃)、また塩素原子を分子中に有するためポリオール成分に対する溶解度は高く、安定な組成物を形成する。

【0005】 一方、HFC-245fa は、硬質ウレタンフォーム用発泡剤として用いた場合、沸点が 15.3℃ と低く、また分子中に塩素原子を有さないため、HCFC-141b に比較してポリオール成分との混合溶解性は低く、またポリオール成分との混合物は蒸気圧が高く、取り扱いに注意を要する。

【0006】 HFC-245fa を硬質ウレタンフォーム用発泡剤として用いる方法としては、以下のような方法が開示されており、例えば HFC-245fa を単独または他の低沸点の炭化水素系等公知の発泡剤との混合系が特開平 2-235982 号公報、特開平 5-239251 号公報等を開示されている。

【0007】 また、HFC-245fa に HFC-365mfc、HFC-134a 等フッ素系発泡剤を混合した系(特開平 9-71628 号公報、特開平 10-87774 号公報、WO9827145 号公報、特開平 11-49886 号公報等)が知られており、シクロペンタン、シクロヘキサンと混合した系(特開平 11-343

326号公報)も開示されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】HFC-245faは、前述のようにポリオール成分と混合すると溶解性が低いため濃度勾配ができやすく、また比較的蒸気圧が高く取り扱いが困難であるという問題があった。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる問題点に鑑み、実用的規模での取り扱いに適したHFC-245fa組成物の安定方法を確立するべく、HFC-245faの蒸気圧を低減する方法について鋭意検討を加えたところ、HFC-245faと相溶性の高い特定の化合物を添加することでHFC-245faの蒸気圧が低下し、さらにプレミックスの蒸気圧が低下することを見だし、本発明に到達したものである。

【0010】すなわち、本発明は、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合した硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスにおいて、発泡剤としてHFC-245faと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を蒸気圧低減剤として添加したHFC-245faを用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスである。

【0011】ここで、上記蒸気圧低減剤として用いる化合物は、沸点が20℃以上であり、なおかつHFC-245faと完全に混合しうる化合物である。分子中に酸素、イオウおよび/または窒素原子を少なくとも1種類有し、具体的には、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキジド類、スルホラン類、リン酸エステル類から少なくとも一種類選ばれる化合物である。

【0012】また、本発明は、その他の添加剤に含まれる難燃剤が、HFC-245faと相溶性が高いリン酸エステル類である上記の硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスである。

【0013】さらに、本発明は、上記のプレミックスとイソシアネートを反応させることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの製造方法である。

【0014】さらに、本発明は、上記のプレミックスまたは上記の方法を用いて得られる硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームである。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびその他添加剤を混合した硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスにおいて、発泡剤としてHFC-245faと相溶性の高い化合物の少なくとも一種類を

蒸気圧低減剤として添加したHFC-245faを用いることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレートフォームの調製用のプレミックスである。

【0016】本発明のプレミックスにおいて、HFC-245fa、ポリオール成分、整泡剤、触媒、その他の添加剤、蒸気圧低減剤の最適組成は、用途、ポリオールの種類、整泡剤、触媒、その他の添加剤および蒸気圧低減剤の種類に依存する。混合物組成は任意でよいが、HFC-245faとポリオールとの重量比が、ポリオール100重量部に対し、HFC-245faは1~80重量部であることが望ましく、発泡体の物性および経済性から好適には10~60重量部が望ましい。

【0017】本発明のプレミックスで用いる蒸気圧低減剤は、HFC-245faの蒸気圧を下げることを目的とするが、ポリオール成分に対するHFC-245faの溶解度を増大することにより蒸気圧の低下をもたらす作用もあると思われる。すなわち、ポリオール成分に対するHFC-245faの溶解助剤としての働きもある。したがってポリオールと245fa双方に親和性を有し、かつ蒸気圧を低下しうる高い沸点を有することが望ましい。

【0018】また、ポリウレタン発泡およびポリイソシアヌレート発泡では塩基性のアミン触媒を用いるので、反応性に影響を及ぼす塩基性の物質は望ましくない。さらにポリオール成分中には塩基性の触媒が含まれるため、塩基に対して安定な化合物であることが好ましい。このような条件に適した化合物としては酸素、窒素、イオウ、リン等のヘテロ原子が含まれる鎖状飽和炭化水素系ならびに環状飽和炭素系溶媒が挙げられる。具体的には、カーボネート化合物、ケトン類、エステル類、エーテル類、アセタール類、ニトリル類、アミド類、スルホキジド類、スルホラン類、リン酸エステル類等が挙げられる。

【0019】カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が例示され、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等の炭素数2~6の鎖状または環状ケトンが例示でき、エーテル類としては、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、セブチルメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の炭素数2~6の鎖状または環状エーテルがあげられ、アセタール類としてはジメトキシメタン、ジエトキシエタン、1-ジメトキシエタン、1,1-ジエトキシエタン、2,2-ジメトキシプロパン、1,3-ジオキサラン等鎖状または環状アセタールが挙げられる。エステル類としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸n-ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、γ-

ブチロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラク  
 トン、 $\delta$ -バレロラクトン等から選ばれ、ニトリル類と  
 しては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニ  
 トリル等から選ばれ、アミド類としてはアセトアミド、  
 N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホル  
 ムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジ  
 エチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2  
 -ピロリドン等から選ばれ、スホキシド類としては、ス  
 ルホキシド、ジメチルスホキシド、ジエチルスルホキシ  
 ド等から選ばれ、スルホラン類としてはスルホラン、3  
 -メチルスルホラン等から選ばれることが望ましい。リン  
 酸エステルとしては、トリス(2-クロロエチル)ホ  
 スフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェ  
 ート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリメ  
 チルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェ  
 ニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホ  
 スフェート等が挙げられる。またこれらの化合物は、単  
 独または2種類以上の混合物として用いることもある。

【0020】蒸気圧低減剤の量は特に限定されないが、  
 一般に対象有機物に対する蒸気圧低減剤量が多い方が蒸  
 気圧低下に際して有利であるが、多すぎる場合は発泡剤  
 の特性を損なうので発泡体の物性に好ましくなく、反対  
 に少なすぎる場合は蒸気圧低下効果が少ない。したがっ  
 て、発泡剤100重量部に対して蒸気圧低減剤0.1~  
 80重量部であり、1~50重量部が好ましい。

【0021】ポリオール成分は、ポリオールに整泡剤、  
 触媒および助発泡剤の水を加えた成分から構成される  
 が、それぞれポリオール100重量部に対して、0.1  
 ~3.0重量部添加したものが好ましい。

【0022】本発明で用いられるポリオールとしては、  
 通常ポリウレタンフォームに使用されるポリオールを用  
 いることができるが、とりわけ多価アルコールであるエ  
 チレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレングリコ  
 ール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエ  
 リストール、ソルビトール、シュクロース、ビスフェ  
 ノールA等と、エチレンジアミン等の脂肪族アミンまたは  
 トリレンジアミン等の芳香族アミンと付加重合させて得  
 られたポリオール、並びにポリエスルポリオール等が挙  
 げられる。これらのポリオールは、1種以上用いればよ  
 く、2種以上を混合して用いる場合もある。

【0023】整泡剤としては、通常有機ケイ素化合物系  
 の界面活性剤が用いられ、東レシリコン(株)製SH  
 -193、SH-195、SH-200またはSRX-  
 253等、信越シリコン(株)製F-230、F-3  
 05、F-341、F-348、日本ユニカー(株)製  
 L-544、L-5310、L-5320、L-542  
 0、L-5720または東芝シリコン(株)製TFA  
 -4200、TFA-4202等が挙げられる。

【0024】触媒は通常ウレタンフォーム分野で用いら  
 れるものであれば特に制限はなく、アミン系触媒または

有機金属系触媒を用いることができる。これらの例とし  
 ては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチ  
 ルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリメチルアミ  
 ノエチルピペラジン、N、N-ジメチルアミノエチルエ  
 ーテル、ペンタメチルジエチレントリアミン、N、N-  
 ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルヘキサメ  
 チレンジアミン等のアミン系触媒、並びにジブチルス錫  
 ジラウレート、ラウリン酸錫ジクロリド、オクタン酸カ  
 リウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル等が  
 挙げられる。これらの触媒は、1種または2種以上を使用  
 することができる。

【0025】その他添加剤として用いられる難燃剤にお  
 いて、HFC-245faと相溶性が高い化合物を混合  
 するとブレミックス蒸気圧低減作用を有することが見出  
 された。そのような化合物として硬質ポリウレタンフォ  
 ームまたはポリイソシアヌレートフォームに使用されう  
 るリン酸エステルがあり、トリス(2-クロロエチル)  
 ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェ  
 ート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリメ  
 チルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェ  
 ニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホ  
 スフェート等が挙げられる。

【0026】これらの難燃剤はポリオール100重量部  
 に対して10~30重量部用いられるため蒸気圧低減効  
 果は大きく、これらの使用量を増加すれば相対的に蒸気  
 圧低減剤を減少することができる。

【0027】本発明のブレミックスにおいて、さらにポ  
 リオールに対する発泡剤の溶解度を増すために、炭化水  
 素系および/またはフッ素系界面活性剤を所定量添加す  
 ることもできる。またHFC-245faに溶解性の高  
 いポリオールを用いることにより、さらにポリオール混  
 合物の蒸気圧の低下が期待できる。この場合、さらに界  
 面活性剤を添加してもよく、特に限定されない。

【0028】本発明のブレミックスには、必要に応じて  
 $\alpha$ -メチルスチレン、イソプロペニルトルエン等のHFC  
 -245fa分解抑制剤(安定剤)を添加することも  
 できる。

【0029】本発明のブレミックスは、発泡剤としてH  
 FFC-245faと相溶性の高い化合物の少なくとも一  
 種類を蒸気圧低減剤として添加したHFC-245fa  
 を用い、ポリオール、整泡剤、触媒、その他の添加物と  
 混合することにより調製されるが、蒸気圧低減剤は個別  
 にポリオール、整泡剤、難燃剤または触媒等と混合して  
 もよい。

【0030】上記ブレミックスと既知のイソシアネート  
 化合物を反応させることにより、ポリウレタンフォーム  
 またはポリイソシアヌレートフォームを製造することが  
 できる。ポリイソシアネート化合物としては、ジフェニ  
 ルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート  
 等の芳香族系イソシアネート、イソホロンジイソシアネ

10

20

30

40

50

ート等の脂肪族系イソシアネート及びそれらのプレポリマー型変性体等が用いられる。これらのイソシアネートは、1種または2種以上使用することができる。

【0031】ポリオール全量に対するイソシアネート（イソシアネート指数）は通常ポリウレタンフォームの場合80～130、イソシアネート変性硬質ポリウレタンフォームの場合150～300の範囲とすることが望ましい。

【0032】本発明のHFC-245faと相溶性の高い化合物の少なくとも一種を蒸気圧低減剤として添加したHFC-245fa組成物は、溶剤、エアゾール用プロペラント、冷媒、プラスチックフォーム用発泡剤等多岐の用途に適応可能であるが、特にプラスチックフォーム用発泡剤、中でも硬質ポリウレタンフォーム、イソシアネートフォーム等の発泡剤に用いることが好ましい。該HFC-245fa組成物の実際的な適用に関しては、ポリオール成分の他、イソシアネートに部分的に混合してもよく、特に限定されない。

# \* 【0033】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0034】〔実施例1～30〕氷冷した50ml SUS製円筒型容器に蒸気圧低減剤として10重量%の表1に示す化合物を含むHFC-245fa混合物10gを入れ、上部に圧力センサー（VALCOM Pressure Transducer VPRNP-A4-1700kPa（abs）-5）を装着し、液体窒素凍結後真空脱気した。これを所定の温度（50℃）に設置して、圧力変化を測定した。圧力値が一定になったところを終点とした。結果を表1に示した。

【0035】〔比較例1、2〕実施例1～30と同様にして、表1に示す化合物を10重量%添加または添加せずに圧力を測定した。結果を表1に示した。

# 【0036】

## 【表1】

実施例	化合物（蒸気圧低減剤）	圧力, kPa	活量, %
実施例1	1, 3-ジオキソラン	286	84
実施例2	ジメトキシメタン	291	86
実施例3	オルトギ酸メチル	285	84
実施例4	オルト酢酸トリメチル	291	86
実施例5	n-ブチルエーテル	300	88
実施例6	テトラヒドロフラン	289	85
実施例7	t-ブチルメチルエーテル	287	84
実施例8	アセトン	271	80
実施例9	アセチルアセトン	286	84
実施例10	シクロヘキサノン	278	82
実施例11	メチルイソブチルケトン	287	84
実施例12	酢酸ブチル	292	86
実施例13	アセトニトリル	249	73
実施例14	イソブチロニトリル	287	79
実施例15	N-メチル-2-ピロリドン	277	81
実施例16	ジメチルカーボネート	283	83
実施例17	ジメチルホルムアミド	274	81
実施例18	スルホラン	306	90
実施例19	3-メチルスルホラン	302	89
実施例20	ジメチルスルホキシド	276	81
実施例21	アセトニトリル/アセトン(50/50)	260	76
実施例22	アセトニトリル/ジメチルホルムアミド(50/50)	263	77
実施例23	トリメチルホスフェート	314	92
実施例24	トリメチルホスフェート	297	87
実施例25	トリエチルホスフェート	302	89
実施例26	ギ酸メチル	305	90
実施例27	1, 2-ジメトキシエタン	296	87
実施例28	1, 2-ジメトキシプロパン	294	86
実施例29	1, 1-ジエトキシエタン	287	84
実施例30	γ-ブチロラクトン	290	85
比較例1	なし(HFC-245fa単体)	340	100
比較例2	シクロペンタン	338	98

活量 = (HFC-245fa 混合物蒸気圧 / HFC-245fa 単体蒸気圧) × 100

アセトニトリル/アセトン(50/50)、アセトニトリル/ジメチルホルムアミド(50/50): 等重量混合物

【0037】HFC-245fa単独の系（比較例1）と蒸気圧低減剤を添加した系（実施例1～25）を比較

すると、蒸気圧低減剤を添加した系において明らかな蒸気圧低減効果が認められた。また、その効果の度合い

は、シクロペンタンを添加した系（比較例2）よりも顕著であった。

【0038】〔実施例31～33〕エステル系ポリオールA（東邦理化（株）製、OH価=314mg KOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃）50gに対し、蒸気圧低減剤として10重量%の表2に示す化合物を含むHFC-245fa混合液10gを加え、攪拌混合後このうち30gを50ml SUS製円筒型容器に移し、上部に圧力センサー（VALCOM Pressure Transducer VPRNP-A4-17\*10

\*00kPa（abs）-5）を装着し、液体窒素凍結後真空脱気して、所定の温度（50℃）に設置して、圧力変化を測定した。圧力値が一定になったところを終点とした。結果を表2に示した。

【0039】〔比較例3〕HFC-245faのみを用いて、実施例31～33と同様にして圧力を測定した。結果を表2に示した。

【0040】

【表2】

	化合物（蒸気圧低減剤）	圧力（kPa）	活量、（%）
実施例31	アセトニトリル	134	79
実施例32	アセトン	137	81
実施例33	アセトン/アセトン（50/50）	135	80
比較例3	なし（HFC-245fa 単体）	169	100

活量=(HFC-245fa 混合物蒸気圧/HFC-245fa 単体蒸気圧)×100

アセトン/アセトン(50/50): 等重量混合物

【0041】HFC-245fa単体の系（比較例3）と蒸気圧低減剤を添加した系（実施例31～33）を比較すると、蒸気圧低減剤を添加した系において明らかな蒸気圧低減効果が認められた。

【0042】〔実施例34～43〕エステル系ポリオールA（東邦理化（株）製、OH価=314mg KOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃）およびエーテルポリオールB（三井武田ケミカル製、OH価=755mg KOH/g、粘度=4500mPa・s/25℃）の混合物100重量部を用い表3に示す組成のプレミックス溶液を氷冷下作成した。このプレミックス50gを上部に圧力センサー（VALCOM Pressure Transducer VPRNP-A4-1700kPa（abs）-5）を装着した50ml ガラス製耐圧容器に入れ、空気存在下マグネチックスターラーで攪拌し50℃にて蒸気圧を測定した。表4に結果を示した。

【0043】〔比較例4〕HFC-245faのみを用いて、実施例34～43と同様にして圧力を測定した。結果を表4に示した。

20

【0044】

【表3】

組成	重量部
ポリオールA	70
ポリオールB	30
難燃剤（種類は表4に記載）	15
SH-193（東レリコン製：整泡剤）	1
酢酸カリウム	2
PC-41（三共エプソグナ製：触媒）	2
水	2
発泡剤	50

【0045】

【表4】

	発泡剤	難燃剤	蒸気圧、kPa
比較例4	HFC-245fa	なし	386
実施例34	HFC-245fa	TCPP	368
実施例35	HFC-245fa + DMSO	TCPP	338
実施例36	HFC-245fa + DMSO	TEP	286
実施例37	HFC-245fa + DMSO/γ-ブチロラクトン	TCPP	313
実施例38	HFC-245fa + DMSO/γ-ブチロラクトン	TCPP	309
実施例39	HFC-245fa + DMSO/γ-ブチロラクトン	TCPP	321
実施例40	HFC-245fa + DMSO/1,3-ジメチルピロリドン	TCPP	312
実施例41	HFC-245fa + γ-ブチロラクトン	TCPP	342
実施例42	HFC-245fa + スルホラン	TCPP	346
実施例43	HFC-245fa + N-メチル-2-ピロリドン	TCPP	339

DMSO: ジメチルスルホキシド、HFC-245fa に対し10重量%添加

DMSO/γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトンまたは1,3-ジメチルピロリドン: それぞれ10重量%添加

γ-ブチロラクトン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン: 10重量%添加

TCPP: トリス（2-クロロプロピル）ホスフェート

TEP: トリエチルホスフェート

【0046】HFC-245fa単体の系（比較例4）と蒸気圧低減剤あるいは難燃剤を添加した系（実施例3

4～43）を比較すると、蒸気圧低減剤あるいは難燃剤を添加した系において明らかな蒸気圧低減効果が認めら

50

れた。

【0047】〔実施例44～53〕エステル系ポリオールA（東邦理化（株）製、OH価=314mg KOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃）およびポリエーテルポリオールC（住化バイエルウレタン製、OH価=467mg KOH/g、粘度=3300mPa・s/25℃）の混合物100重量部を用い表5に示す組成のプレミックス溶液を作成した。このプレミックスとイソシ

\*アネート（三井武田ケミカル製コスモネートM-20

0）199重量部を攪拌混合後、反応性を測定した。表6に結果を示した。

【0048】〔比較例5〕HFC-245faのみを用いて、実施例44～53と同様にして圧力を測定した。結果を表6に示した。

【0049】

【表5】

組成	重量部
ポリオールA	50
ポリオールC	50
SH-193（東レシリコン製）：整泡剤	1
酢酸カリウム	2
PC-41（三共エアプロダクト製）：触媒	2
水	2
HFC-245fa	30

【0050】

※ ※【表6】

	発泡剤	ゲル時間、秒	ライズ時間、秒
比較例5	HFC-245fa	34	52
実施例44	245fa + アセトン	26	50
実施例45	245fa + アセトニトリル	32	56
実施例46	245fa + アセトン/アセトニトリル	31	58
実施例47	245fa + DMSO	32	55
実施例48	245fa + DMSO/γ-ブチロラクトン	31	53
実施例49	245fa + DMSO/トリクロロエタン	32	52
実施例50	245fa + DMSO/γ-ブチロラクトン	32	55
実施例51	245fa + DMSO/1,3-ジブチルエーテル	31	54
実施例52	245fa + γ-ブチロラクトン	30	53
実施例52	245fa + スルホラン	33	52
実施例53	245fa + N-メチル-2-ピロリドン	29	50

アセトン、アセトニトリル：HFC-245faに対し10重量%添加

アセトン/アセトニトリル：HFC-245faに対しそれぞれ5重量%添加

DMSO：HFC-245faに対し10重量%添加

DMSO/γ-ブチロラクトン、トリクロロエタン、γ-ブチロラクトンまたは1,3-ジブチルエーテル：それぞれ10重量%添加

γ-ブチロラクトン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン：10重量%添加

【0051】HFC-245fa単体の系（比較例5）と蒸気圧低減剤を添加した系（実施例44～53）を比較すると、ゲル時間、ライズ時間共に同等であり、反応性に顕著な差異は認められなかった。

【0052】

★

★【発明の効果】本発明の方法によると、HFC-245faを発泡剤として使用したプレミックスにおいて、ヘテロ原子を含んだ化合物を添加することによりポリオール成分への溶解性を向上し、さらに蒸気圧を低減できるため、取り扱いを容易にするという効果を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成14年9月19日（2002.9.19）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】〔実施例44～54〕エステル系ポリオールA（東邦理化（株）製、OH価=314mg KOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃）およびポリエーテルポリオールC（住化バイエルウレタン製、OH価=467mg KOH/g、粘度=3300mPa・s/25℃）の混合物100重量部を用い表5に示す組成のプレミックス溶液を作成した。このプレミックスとイソシアネート（三井武田ケミカル製コスモネートM-200）199重量部を攪拌混合後、反応性を測定した。表6に結果を示した。

g、粘度=2370mPa・s/25℃）およびポリエーテルポリオールC（住化バイエルウレタン製、OH価=467mg KOH/g、粘度=3300mPa・s/25℃）の混合物100重量部を用い表5に示す組成のプレミックス溶液を作成した。このプレミックスとイソシアネート（三井武田ケミカル製コスモネートM-200）199重量部を攪拌混合後、反応性を測定した。表6に結果を示した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】〔比較例5〕HFC-245faのみを用いて、実施例44～54と同様にして圧力を測定した。結果を表6に示した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】

【表6】

	発泡剤	ゲル時間、秒	ライズ時間、秒
比較例5	HFC-245fa	34	52
実施例44	245fa + アセトン	26	50
実施例45	245fa + アセトニトリル	32	56
実施例46	245fa + 7ヒト/7ヒトニトリル	31	58
実施例47	245fa + DMSO	32	55
実施例48	245fa + DMSO/γ-ピコラクトン	31	53
実施例49	245fa + DMSO/γ-ピコラクトン	32	52
実施例50	245fa + DMSO/γ-ピコラクトン	32	55
実施例51	245fa + DMSO/1,3-ジメチル	31	54
実施例52	245fa + γ-ブチロラクトン	30	53
実施例53	245fa + スルホラン	33	52
実施例54	245fa + N-メチル-2-ピロリドン	29	50

アセトン、アセトニトリル：HFC-245faに対し10重量%添加

アセトン/アセトニトリル：HFC-245faに対しそれぞれ5重量%添加

DMSO：HFC-245faに対し10重量%添加

DMSO/γ-ピコラクトン、γ-ピコラクトン、γ-ピコラクトンまたは1,3-ジメチル：それぞれ10重量%添加

γ-ブチロラクトン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン：10重量%添加

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】HFC-245fa単体の系（比較例5）と蒸気圧低減剤を添加した系（実施例44～54）を比較すると、ゲル時間、ライズ時間共に同等であり、反応性に顕著な差異は認められなかった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08G 101:00  
C08L 75:04

識別記号

FI

ターコード（参考）

C08G 101:00  
C08L 75:04

(72) 発明者 高田 直門  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ  
ル硝子 株式会社化学研究所内

Fターム（参考） 4F074 AA78 AA79 AA80 AA81 AA83  
AD03 AD07 AD11 AD13 AD16  
AG10 BA72 BA74 BC11  
4J002 CK021 EB066 EW057 FD137  
FD326  
4J034 BA03 DA01 DA03 DC02 DC50  
DF01 DG23 HA01 HA07 HA11  
HA13 HB11 HC12 HC18 HC46  
HC52 HC61 HC64 HC71 KA01  
KC17 KD02 KD03 KD11 KD12  
MA16 NA01 NA02 NA05 NA08